

Gruppe der Tab. 1 aufgeführten Ergebnisse der Dialysen in Benzol: Für alle untersuchten, Schwefel- oder Halogenhaltigen Verbindungen ergeben sich für λ/\sqrt{M} Zahlenwerte, die beträchtlich über dem Normalwert 13,0 liegen. Bei diesen Substanzen, deren Molekulargewichte durch die Einführung relativ schwerer Atome mehr vergrößert werden, als ihr Raumbedarf zunimmt, scheint die Wanderungsgeschwindigkeit nicht nur von der Masse, sondern auch vom Molvolumen abhängig zu sein. Eine Betrachtung der Größen λV bzw. $\lambda \sqrt{V}$ und $\lambda^{\frac{3}{2}} \sqrt{V}$ zeigt, daß sich die Werte für die Halogenderivate denen der übrigen untersuchten Verbindungen in den jeweiligen, relativ breiten Streubereichen angleichen. Da aber einerseits mit den wahren Molvolumina für die genannten Größen keine konstanten Werte erhalten werden und da andererseits die Forderung nach einer Konstanz, wie oben bereits aus einandergesetzt, zu unwahrscheinlichen Annahmen über den Lösungszustand führen würde, ist eine generell gültige, alleinige Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit vom Molvolumen mit Sicherheit auszuschließen. Wir glauben daher, daß man grundsätzlich mit der Rieckeschen Gleichung zum Ziel kommt, wenn man nur noch als Korrekturglied einen Faktor einfügt, welcher dem Teilchenvolumen und der Teilchengestalt Rechnung trägt. Dieser Faktor wirkt sich nur dann aus, wenn die organischen Moleküle „schwere“ Atome enthalten (z. B. Halogen- oder Schwefel-haltige und metallorganische Verbindungen), während er bei den übrigen organischen Substanzen praktisch gleich 1 wird. Genauere Angaben über dieses Kor-

rekturglied können z. Zt. noch nicht gemacht werden, da unser bisheriges Versuchsmaterial dafür nicht ausreicht. Die von Herzog und Mitarb.⁸⁾ gemessenen Diffusionskoeffizienten recht zahlreicher organischer Halogenide in Benzol sind leider für eine quantitative Auswertung nicht geeignet, da diese Messungen in relativ konzentrierten – anscheinend mindestens 10 proz. – Lösungen, also im Beständigkeitsspektrum der Eigenassoziate durchgeführt sind, ohne daß die mittleren Teilchengewichte der Assoziationskomplexe kryoskopisch ermittelt sind.

Für die Fremddiffusion bzw. Dialyse solcher Moleküle, die lediglich aus H-, C-, N- und O-Atomen aufgebaut sind, gilt die Rieckesche Formel; sie gestattet die Berechnung der „wahren“ Teilchengewichte in Lösung, d. h. gegebenenfalls der Solvatation oder des mittleren Assoziationsfaktors, aus den gemessenen Diffusions- bzw. Dialysekoeffizienten. Die Wanderungsgeschwindigkeit von Molekülen mit „schweren“ Atomen ist nicht nur von der Masse, sondern auch vom Volumen und der Gestalt der Teilchen abhängig. Für letzteren Fall können die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten erst nach Vorliegen eines umfangreichen experimentellen Materials endgültig geklärt werden. Diesbezügliche Untersuchungen sind von uns in Angriff genommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung durch Überlassung von Apparaten.

Eingeg. am 4. August 1952 [A 467]

⁸⁾ R. O. Herzog, R. Illig u. H. Kudar, Z. physik. Chem. 167, 329 [1933].

Zuschriften

Bemerkungen zu den Arbeiten über Teilchengewichtsbestimmungen mit der Dialysemethode von H. Spandau

Von Prof. Dr. M. v. STACKELBERG, Bonn
Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Die interessanten Arbeiten von H. Spandau fordern in Hinsicht der Einschätzung der „Rieckeschen Formel“ zu einer kritischen Bemerkung heraus. Die Rieckesche Formel ist grundsätzlich sicher nicht richtig. Sie verlangt, daß Moleküle gleicher Masse, aber verschiedenen Volumens gleich schnell diffundieren. Dies widerspricht für die Fremddiffusion in flüssigem Medium der Theorie und den experimentellen Befunden, auch denen von Herrn Spandau: Tetrachlorkohlenstoff und Brombenzol diffundieren schneller als die etwa gleich schwere, aber größere Naphthalin-Molekel (usw.).

Riehl und Wirths setzen mit Recht auseinander, daß das Volumen und die Form der Moleküle den Diffusionskoeffizienten in viel stärkerem Maße beeinflussen müssen als die Masse. Experimentell zeigen sie, daß die in ihrer Masse sehr verschiedenen, im Volumen und der Form aber etwa gleichen Ionen Ba^{2+} und Ra^{2+} in wässriger Lösung annähernd gleich schnell diffundieren¹⁾.

Es ist jedoch z. Zt. weder möglich, eine Formel anzugeben, die den Diffusionskoeffizienten als Funktion des Volumens, der Form (und der Masse) wiedergibt, noch auch eine Methode anzugeben, wie das „hydrodynamische Volumen“ unabhängig von Diffusionsversuchen zu bestimmen wäre. Sicher richtig ist – per definitionem – daß $D \cdot B = \text{konst.} (= RT)$ ist, wenn B der „Reibungskoeffizient“ ist. Spandaus Ergebnisse zeigen interessanterweise, daß B sich als proportional \sqrt{M} erweist, wenn man sich auf CHNO-Verbindungen beschränkt. Es ist aber sicher zweckmäßig, sich vorzustellen, daß die Masse auch in diesen Fällen nicht direkt den Diffusionskoeffizienten bestimmt, sondern über ein bei diesen Verbindungen der Masse symbiotisch verlaufendes hydrodynamisches Volumen.

¹⁾ Erhöhung der Masse wird zwar die Schwingungen der Molekel verlangsamen, aber die Persistenz ihrer Bewegung vergrößern, wodurch eine weitgehende Kompensation des Masse-Einflusses eintritt. Bei der Selbstdiffusion ist dies anders, da mit einer erhöhten Masse der diffundierenden Molekel auch eine erhöhte Masse der Nachbarmoleküle verknüpft ist, wodurch die Persistenz erhöhung verhindert wird.

Die von Spandau als „wahres Volumen“ bezeichnete Größe wird gewöhnlich als „scheinbares Volumen“ bezeichnet²⁾, und das mit gutem Grund. Die Gl. (4) von Spandau hat rein formalen Charakter: Die in der Größe V_2 „erfaßte Volumänderung beim Lösen“ beruht auf der Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel. Der Effekt der Volumänderung darf nicht dem Gelöstem allein zugeschrieben werden. In den von Spandau untersuchten Fällen wird allerdings die Volumänderung im allgemeinen vermutlich klein sein.

Der Volumen-Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten wirkt sich also nach einer unbekannten Funktion eines unbekannten Volumens aus. Untersuchungen von der Art der Spandauschen werden zur Klärung dieses noch offenen Problems beitragen. Ein weiteres bleibt nichts übrig, als für spezielle Probleme (z. B. der Solvatation) mit Vorsicht die Rieckesche Formel heranzuziehen. An ihrer grundsätzlichen Unrichtigkeit wird aber dadurch nichts geändert.

Eingeg. am 1. Dezember 1952 [Z 55]

Synthese von S-β-Oxybutyryl- und S-Acetacetyl-Coenzym A

Von Prof. Dr. THEODOR WIELAND
und LUIS STRAUD RUEFF

Aus dem Institut für organ. Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Vor kurzer Zeit haben F. Lynen und Mitarb.³⁾ durch die Isolierung eines Enzyms aus Schafslieber, das spezifisch Thioester der β-Oxybuttersäure in Gegenwart von Di-phosphopyridin-nucleotid dehydriert, sowie durch den papierchromatographischen Nachweis von β-Oxybutyryloxamsäure als Umsetzungsprodukt dieses energiereich gebundenen Acyl-Resta, S-β-Oxybutyryl-CoA (I) als ein Zwischenprodukt des oxydativen Fettsäureabbaus erchargestellt. Das aus dieser Dehydrierung hervorgehende S-Acetyl-acetyl-Co A (II) bildet u. a. das Substrat für ein weiteres spezifisches Ferment (β-Ketothiolase), welches daran eine thiolytische Spaltung durch Co A-SH zu 2 Molekülen „aktivierter Essigsäure“ bewirkt. Die beiden, enzymatisch reversibel ineinander umwandelbaren Acyl-Verbindungen des CoA haben wir in einfacher Weise synthetisch dargestellt.

²⁾ Z. B. G. Kortüm: Einführung in die chemische Thermodynamik, S. 39, Gleichung (51); Göttingen 1949.

³⁾ F. Lynen, L. Wesseley, O. Wieland u. L. Rueff, diese Ztschr. 64, 687 [1952].